



(19) RU (11) 2 230 400 (13) С1
(51) МПК⁷ Н 01 М 8/04, 8/10

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2002130656/09, 18.11.2002
(24) Дата начала действия патента: 18.11.2002
(46) Дата публикации: 10.06.2004
(56) Ссылки: RU 2044371 С1, 20.09.1995. US 4828941 A, 09.05.1989. US 5599638 A, 04.02.1997. WO 97/50140 A1, 31.12.1997. WO 01/39307 A2, 31.05.2001.
(98) Адрес для переписки:
129626, Москва, Кучин пер., 12, кв.1,
З.Р.Каричеву

(72) Изобретатель: Каричев З.Р. (RU),
Тарасевич М.Р. (RU)
(73) Патентообладатель:
Закрытое акционерное общество "Индиепендент
Пауэр Технолоджис" "ИПТ" (RU)

(54) СПИРТОВО-ВОЗДУШНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

(57) Реферат:

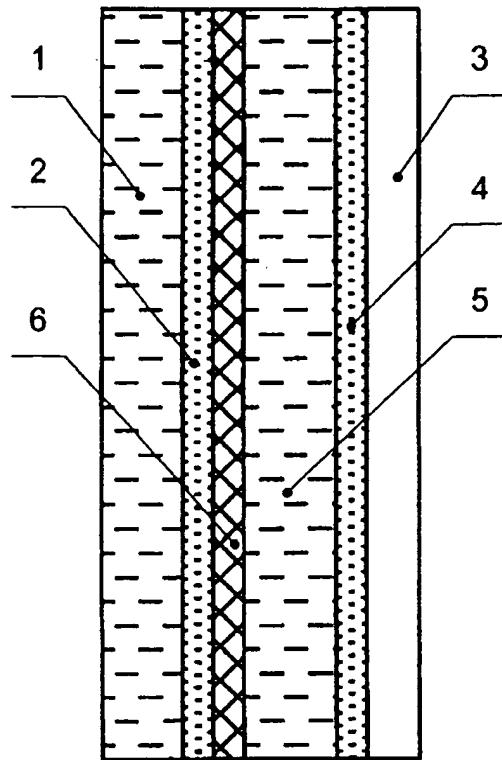
Изобретение относится к области топливных элементов, в частности к спиртово-воздушным топливным элементам (СВТЭ) и может быть использовано при производстве генераторов на основе указанных СВТЭ. Согласно изобретению СВТЭ содержит анодную камеру с жидкостным каталитически активным анодом, воздушную камеру с каталитически активным газодиффузионным катодом, электролитную камеру с жидким и мембранным электролитами, расположенную между катодом и анодом, при этом в качестве жидкого электролита используется водный раствор щелочи, а в качестве катодного катализатора используется неплатиновый катализатор, толерантный по отношению к спирту. В качестве мембранных электролитов может использоваться пористая матрица, например, из асбеста, пропитанная щелочным электролитом, или анионообменная мембрана, например, из полибензимидазола, допированного ионами ОН. В качестве катода может использоваться двухслойный газодиффузионный электрод с гидрофильным запорным слоем, обращенным в сторону электролитной камеры, и активным слоем, обращенным в сторону воздушной камеры, или с гидрофобным запорным слоем, обращенным в сторону воздушной камеры, и активным слоем, обращенным в сторону электролитной камеры. Анод может состоять из активного слоя, содержащего 3-7 мас.% фторопласта, и мембранны на основе полибензимидазола, из активного слоя, содержащего 2-7 мас.% полибензимидазола, и мембранны на основе полибензимидазола,

из пористой никелевой ленты, заполненной полибензимидазолом, и активного слоя, содержащего 3-7 мас.% фторопласта, из пористой никелевой ленты, заполненной полибензимидазолом, и активного слоя, содержащего 2-7 мас.% полибензимидазола, или из асбеста, пропитанного полибензимидазолом, и активного слоя, содержащего 3-7 мас.% фторопласта и 2-7 мас.% полибензимидазола. В качестве анодного катализатора используется система никель-рутений, а в качестве катодного катализатора используется серебро на углеродном носителе при содержании серебра 7-18 мас.%. В качестве углеродного носителя для серебряного катализатора может использоваться сажа или графит с удельной поверхностью не менее 60-80 м²/г. В катодном катализаторе могут использоваться пирополимеры N₄-комплексов на углеродном носителе при содержании пирополимера 10-20 мас.%. В качестве углеродного носителя для пирополимерного катализатора может использоваться сажа или графит с удельной поверхностью не ниже 60-80 м²/г. В анодном катализаторе системы никель-рутений может использоваться никель Ренея при соотношении Ni : Al, равном 50:50. Никель Ренея может дополнительно содержать добавку молибдена при соотношении Ni : Al : Mo, равном 40 : 50 : 10. Анодный катализатор может дополнительно промотироваться платиной. Содержание платины и рутения в анодном катализаторе может составлять 8-15 мас.% при содержании платины 0,08-0,3 мас.%. Платина и рутений могут присутствовать в анодном катализаторе в виде кристаллов

R
U
2
2
3
0
4
0
0
C
1

R
U
2
2
3
0
4
0
0
C
1

сплава Pt-Ru размером 5-7 нм и удельной поверхностью 45-60 м²/г. Анод может иметь трехслойную структуру, включающую пористую основу, слой, обращенный к электролиту, заполненный полибензимидазолом, и активный слой, содержащий катализатор и полибензимидазол. Техническим результатом изобретения является повышение эффективности и снижение стоимости СВТЭ. 25 э.л. ф-лы, 1 ил.



RU 2230400 C1

RU 2230400 C1



(19) RU (11) 2 230 400 (13) C1
(51) Int. Cl. 7 H 01 M 8/04, 8/10

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2002130656/09, 18.11.2002

(24) Effective date for property rights: 18.11.2002

(46) Date of publication: 10.06.2004

(98) Mail address:
129626, Moskva, Kuchin per., 12, kv.1,
Z.R.Karichevu

(72) Inventor: Karichev Z.R. (RU),
Tarasevich M.R. (RU)

(73) Proprietor:
Zakrytoe aktsionernoje obshchestvo
"Independent Pauehr Tekhnolodzhis" "IPT" (RU)

(54) AIR-SPIRIT FUEL CELL

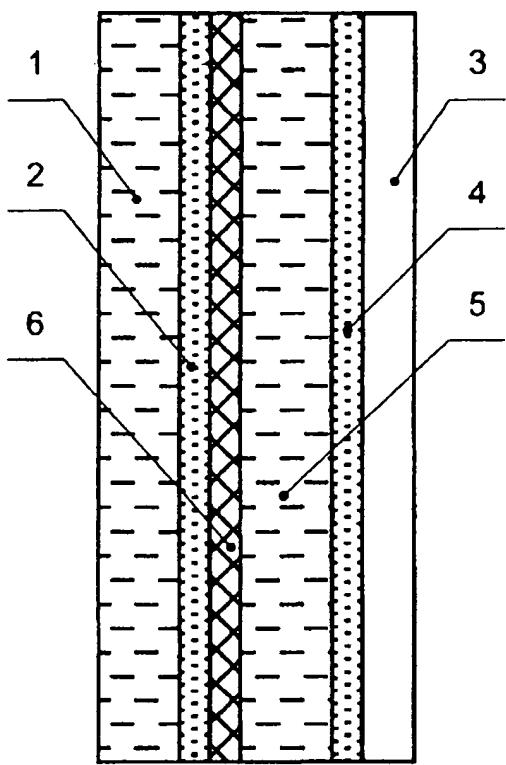
(57) Abstract:

FIELD: fuel cells; air-spirit fuel cells for building generators about them. SUBSTANCE: proposed fuel cell has anode chamber holding catalyst-active liquid anode, air chamber accommodating catalyst-active gas-diffusion cathode, electrolytic chamber holding liquid and membrane electrolytes dispose between cathode and anode; aqueous alkali solution is used here as liquid electrolyte and non-platinum catalyst tolerant to spirit, as cathode catalyst. Porous matrix such as asbestos one impregnated with alkali electrolyte or anion-exchange membrane, for instance that made of polybenzimidazole doped with OH ions can be used as membrane electrolyte. Double-layer gas-diffusion electrode incorporating water-absorbing barrier layer facing electrolyte chamber and active layer facing air chamber or water-repelling barrier layer facing air chamber and active layer facing electrolyte chamber can be used as cathode. Anode can be built of active layer incorporating 3 + 7 mass percent of fluoroplastic and polybenzimidazole base membrane, of active layer incorporating 2 + 7 mass percent of polybenzimidazole and polybenzimidazole base membrane, of polybenzimidazole filled porous nickel band and active layer incorporating 3 + 7 mass percent of fluoroplastic, of polybenzimidazole filled porous nickel band and active layer incorporating 2 + 7 mass percent of polybenzimidazole, or of

polybenzimidazole impregnated asbestos and active layer incorporating 3 + 7 mass percent of fluoroplastic and 2 + 7 mass percent of polybenzimidazole. Used as anode catalyst is nickel-ruthenium system and as cathode catalyst, carbon-carried silver with silver content of 7 + 18 mass percent. Carbon black or graphite of specific surface area of 60 + 80 m²/g can be used as carbon medium for silver catalyst. Carbon-carried pyrolyzed polymers of N₄ complexes with pyrolyzed polymer content of 10 + 20 mass percent can be used as cathode catalyst. Carbon black or graphite with specific surface area of minimum 60 + 80 m²/g can be used here as carbon medium. Rhenium nickel can be used in anode catalyst of nickel-ruthenium system, Ni : Al ratio being 50 : 50. Rhenium nickel may include in addition molybdenum dope, Ni : Al : Mo ratio being 40 : 50 : 10. Anode catalyst can be promoted in addition with platinum. Platinum and ruthenium content in catalyst may be 8 + 15 mass percent with platinum content of 0.08 + 0.3 mass percent. Platinum and ruthenium may be contained in anode catalyst in the form of Pt-Ru alloy crystals measuring 5 + 7 mm with specific surface area of 45 + 60 m²/g. Anode can be made as three-layer structure incorporating porous base, polybenzimidazole filled and electrolyte facing layer, and active layer incorporating catalyst and polybenzimidazole. EFFECT: enhanced efficiency and reduced cost of air-spirit fuel cell. 26 cl, 1 dwg, 2 ex

R
U
2
2
3
0
4
0
0
C
1

1
0
0
4
0
0
2
3
0
4
0
0
R
U



R U 2 2 3 0 4 0 0 C 1

R U 2 2 3 0 4 0 0 C 1

Изобретение относится к области топливных элементов, в частности к спиртово-воздушным топливным элементам (СВТЭ), и может быть использовано при производстве генераторов на основе указанных СВТЭ.

Предшествующий уровень техники

Известен СВТЭ, содержащий катализитически активные анод и катод, разделенные протонпроводящим полимерным мембранным электролитом (см. патент США 5599638, кл. Н 01 М 8/10, 1997).

Недостаток данного СВТЭ связан с использованием протонпроводящего полимерного мембранным электролита, который требует поддержания влажности мембранны в заданном узком диапазоне, что ограничивает возможность его использования. При этом необходимо применение сложных функциональных схем, обеспечивающих поддержание заданной влажности. Кроме того, наличие значительной диффузии спирта через электролитную мембрану к катоду снижает эффективность работы СВТЭ и уменьшает его ресурс за счет отравления спиртом катодного катализатора.

Из известных СВТЭ наиболее близким по совокупности существенных признаков и достигаемому техническому результату является СВТЭ, содержащий анодную камеру с жидкостным катализитически активным анодом, воздушную камеру с катализитически активным газодиффузионным катодом, электролитную камеру с жидким кислотным и мембранным электролитами (см. международную заявку WO 01/39307, кл. Н 01 М 8/00, 2001). Недостатком указанного СВТЭ является использование коррозионно-активного, расположенного между катодом и анодом кислотного электролита, что удорожает конструкцию СВТЭ из-за ограниченного выбора конструкционных материалов и необходимости использования катализаторов из благородных металлов.

Сущность изобретения

Задачей изобретения является создание СВТЭ, обладающего высокой эффективностью и низкой стоимостью.

Указанный технический результат достигается тем, что в спиртово-воздушный топливный элемент, содержащий анодную камеру с жидкостным катализитически активным анодом, воздушную камеру с катализитически активным газодиффузионным катодом, электролитную камеру с жидким и мембранным электролитами, расположенную между катодом и анодом, согласно изобретению в качестве жидкого электролита используется водный раствор щелочи, а в качестве катодного катализатора используется неплатиновый катализатор, толерантный по отношению к спирту. Применение щелочного электролита позволяет использовать более концентрированную спиртово-водяную смесь, что повышает электрические характеристики СВТЭ, облегчает выбор конструкционных материалов и допускает использование катализаторов из неблагородных металлов, что уменьшает стоимость СВТЭ. Использование неплатинового катализатора, толерантного по отношению к спирту, позволяет предотвратить отравление катодного катализатора диффундирующими

спиртом и связанное с ним снижение электрических характеристик СВТЭ.

Целесообразно, чтобы в качестве мембранныго электролита использовалась пористая матрица, пропитанная щелочным электролитом. Использование указанной матрицы позволяет ограничить диффузию спирта от анода к катоду и предотвратить снижение характеристик СВТЭ из-за саморазряда.

Целесообразно, чтобы в качестве пористой матрицы использовалась асбестовая матрица. Асбестовая матрица является доступным материалом, обладающим требуемыми значениями пористости и стойкости в щелочном электролите.

Целесообразно, чтобы в качестве мембранныго электролита использовалась анионообменная мембрана. Использование указанной мембраны позволяет ограничить диффузию спирта от анода к катоду и предотвратить снижение удельных электрических характеристик СВТЭ из-за саморазряда.

Целесообразно, чтобы в качестве анионообменной мембраны использовалась мембрана из полибензимидазола, допированного ионами ОН. Указанная мембрана обладает требуемыми значениями проводимости и диффузионным сопротивлением по отношению к переносу спирта.

Целесообразно, чтобы в качестве катода использовался двухслойный газодиффузионный электрод с гидрофильным запорным слоем, обращенным в сторону электролитной камеры, и активным слоем, обращенным в сторону воздушной камеры. Наличие гидрофильного запорного слоя позволяет использовать воздух в качестве окислителя при повышенном давлении без затопления активного слоя катода.

Целесообразно, чтобы в качестве катода использовался двухслойный газодиффузионный электрод с гидрофобным запорным слоем, обращенным в сторону воздушной камеры, и активным слоем, обращенным в сторону электролитной камеры. Наличие гидрофобного запорного слоя позволяет использовать воздух в качестве окислителя при атмосферном давлении без затопления активного слоя катода.

Целесообразно, чтобы анод состоял из активного слоя, содержащего 3-7 мас.% фторопласта, и мембранны на основе полибензимидазола. Указанный состав анода обеспечивает его оптимальные характеристики.

Целесообразно, чтобы анод состоял из активного слоя, содержащего 2-7 мас.% полибензимидазола, и мембранны на основе полибензимидазола. Указанный состав анода обеспечивает его оптимальные характеристики.

Целесообразно, чтобы анод состоял из пористой никелевой ленты, заполненной полибензимидазолом, и активного слоя, содержащего 3-7 мас.% фторопласта. Указанный состав анода обеспечивает его оптимальные характеристики.

Целесообразно, чтобы анод состоял из пористой никелевой ленты, заполненной полибензимидазолом, и активного слоя,

содержащего 2-7 мас.% полибензимидазола. Указанный состав анода обеспечивает его оптимальные характеристики.

Целесообразно, чтобы анод состоял из асбеста, пропитанного полибензимидазолом, и активного слоя, содержащего 3-7 мас.% фторопласта и 2-7 мас.% полибензимидазола. Указанный состав анода обеспечивает его оптимальные характеристики.

Целесообразно, чтобы в качестве анодного катализатора использовалась система никель-рутений. Указанный катализатор по отношению к обычно используемым катализаторам из благородных металлов обладает низкой стоимостью и требуемой электрохимической активностью по отношению к реакции окисления спирта.

Целесообразно, чтобы в качестве неплатинового катализатора на катоде использовалось серебро на углеродном носителе. Указанный катализатор толерантен по отношению к спирту и обладает достаточной активностью по отношению к реакции восстановления кислорода.

Целесообразно, чтобы содержание серебра на носителе составляло 7-18 мас.%. Указанное содержание серебра на носителе является оптимальным для реакции восстановления кислорода.

Целесообразно, чтобы в качестве углеродного носителя для серебряного катализатора использовалась сажа или графит с удельной поверхностью не менее 60-80 м²/г. Использование носителя с указанной удельной поверхностью позволяет обеспечить требуемые характеристики катода при минимальном содержании серебра.

Целесообразно, чтобы в качестве неплатинового катализатора использовались пирополимеры N₄-комплексов на углеродном носителе. Использование пирополимеров позволяет отказаться от серебра и снизить стоимость СВТЭ.

Целесообразно, чтобы содержание пирополимера на углеродном носителе составляло 10-20 мас.%. Указанное количество пирополимера обеспечивает оптимальные характеристики катода.

Целесообразно, чтобы в качестве углеродного носителя для пирополимерного катализатора использовалась сажа или графит с удельной поверхностью не ниже 60-80 м²/г. Использование указанного носителя позволяет уменьшить количество используемого катализатора и обеспечить требуемые характеристики.

Целесообразно, чтобы в анодном катализаторе системы никель-рутений использовался никель Ренея при соотношении Ni:Al, равном 50:50. Использование указанного никеля позволяет обеспечить требуемую активность анодного катализатора.

Целесообразно, чтобы никель Ренея, используемый в анодном катализаторе, дополнитель но содержал добавку молибдена при соотношении Ni:Al:Mo, равном 40:50:10. Добавка молибдена стабилизирует ресурсные характеристики анодного катализатора.

Целесообразно, чтобы никель Ренея, используемый в анодном катализаторе, дополнитель но был промотирован платиной.

Целесообразно, чтобы никель Ренея с добавкой молибдена, используемый в

анодном катализаторе, дополнительно был промотирован платиной. Добавка платины существенно повышает активность анодного катализатора

Целесообразно, чтобы содержание платины и рутения в анодном катализаторе составляло 8-15 мас.% при содержании платины 0,08-0,3 мас.%. Указанный состав анодного катализатора обеспечивает оптимальные характеристики.

Целесообразно, чтобы платина и рутений присутствовали в анодном катализаторе в виде кристаллов сплава Pt-Ru размером 5-7 нм и удельной поверхностью 45-60 м²/г. Указанные параметры катализатора обеспечивают требуемые характеристики.

Целесообразно, чтобы анод имел трехслойную структуру, включающую пористую основу, слой, обращенный к электролиту, заполненный полибензимидазолом, и активный слой, содержащий катализатор и полибензимидазол. Указанная структура анода обеспечивает эффективное окисление спирта и требуемые характеристики.

Проведенный анализ уровня техники показал, что заявленная совокупность существенных признаков, изложенная в формуле изобретения, неизвестна. Это позволяет сделать вывод о ее соответствии критерию "новизна".

Для проверки соответствия заявленного изобретения критерию "изобретательский уровень" проведен дополнительный поиск известных технических решений с целью выявления признаков, совпадающих с отличительными от прототипа признаками заявленного технического решения. Установлено, что заявленное техническое решение не следует явным образом из известного уровня техники. Следовательно, заявленное изобретение соответствует критерию "изобретательский уровень".

Сущность изобретения поясняется чертежом и примерами практической реализации СВТЭ.

На чертеже представлен в разрезе СВТЭ.

Заявленный СВТЭ содержит анодную камеру 1 с жидкостным анодом 2, воздушную камеру 3 с газодиффузионным катодом 4. Анодная камера 1 отделена от воздушной камеры жидким щелочным электролитом 5 и мембранным электролитом 6, выполненным из пористой мембранны, пропитанной электролитом, или из анионообменной мембранны, допированной ионами OH, например, из полибензимидазола.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Пример 1. Катод имеет активный слой из смеси сажи АД 100, промотированной пирополимером тетраметоксифенил порфирином кобальта, с суспензией фторопласта в количестве 20 мас.% по сухому веществу. Указанная смесь активной массы в количестве 40 мг/см² наносилась на подложку катода методом прессования при давлении 200 кг/см² и при температуре 300 °C. Анод имеет активный слой из смеси 10 мас.% Ni:Mo+Ru/Pt(9:1) и 5 мас.% фторопласта. Указанная смесь активной массы в количестве 60 мг/см² наносилась на подложку методом прессования при давлении 100 кг/см² с последующим прогревом в

водороде при температуре 300°С. На анод методом напыления нанесена мембрана из полибензимидазола толщиной 60 мкм и допирована в 6 М КОН. Топливный элемент с указанными анодом и катодом при использовании в качестве топливной смеси 6 М КОН и 6 М спирта и рабочей температуре 60°С развивает плотность тока 120 мА/см² при напряжении 0,5 В.

Пример 2. Катод имеет активный слой из сажи АД 100, промотированной 15 мас.% серебра, полученного восстановлением его солей формальдегидом, и 15 мас.% фторопласта. Указанная смесь активной массы в количестве 30 мг/см² наносилась на подложку методом прессования при давлении 200 кг/см² и температуре 300°С. Анод имеет активный слой из смеси 15 мас.% Ni:Mo+Ru/Pt(9:1) и 4 мас.% полибензимидазола. Указанная смесь активной массы в количестве 80 мг/см² наносилась на подложку методом прессования при давлении 100 кг/см. На анод методом намазывания 7,5% раствора полибензимидазола нанесена мембрана из полибензимидазола толщиной 100 мкм и допирована в 6 М КОН. Топливный элемент с указанными анодом и катодом при использовании в качестве топлива смеси 6 М КОН и 4 М спирта и рабочей температуре 70 °С развивает плотность тока 80 мА/см² при напряжении 0,5 В.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что заявленный СВТЭ может быть реализован на практике с достижением заявленного технического результата, т.е. он соответствует критерию "промышленная применимость".

Формула изобретения:

1. Спиртово-воздушный топливный элемент, содержащий анодную камеру с жидкостным каталитически активным анодом, воздушную камеру с каталитически активным газодиффузионным катодом, электролитную камеру с жидким и мембранным электролитами, расположенную между катодом и анодом, отличающийся тем, что в качестве жидкого электролита используется водный раствор щелочи, а в качестве катодного катализатора используется неплатиновый катализатор, толерантный по отношению к спирту.

2. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве мембранных электролитов используется пористая матрица, пропитанная щелочным электролитом.

3. Топливный элемент по п.2, отличающийся тем, что в качестве пористой матрицы используется асбестовая матрица.

4. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве мембранных электролитов используется анионообменная мембрана.

5. Топливный элемент по п.4, отличающийся тем, что в качестве анионообменной мембранны используется мембрана из полибензимидазола, допированного ионами ОН.

6. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве катода используется двухслойный газодиффузионный электрод с гидрофильным запорным слоем, обращенным в сторону

электролитной камеры, и активным слоем, обращенным в сторону воздушной камеры.

7. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве катода используется двухслойный газодиффузионный электрод с гидрофобным запорным слоем, обращенным в сторону воздушной камеры, и активным слоем, обращенным в сторону электролитной камеры.

8. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что анод состоит из активного слоя, содержащего 3-7 мас.% фторопласта, и мембранны на основе полибензимидазола.

9. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что анод состоит из активного слоя, содержащего 2-7 мас.% полибензимидазола, и мембранны на основе полибензимидазола.

10. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что анод состоит из пористой никелевой ленты, заполненной полибензимидазолом, и активного слоя, содержащего 3-7 мас.% фторопласта.

11. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что анод состоит из пористой никелевой ленты, заполненной полибензимидазолом, и активного слоя, содержащего 2-7 мас.% полибензимидазола.

12. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что анод состоит из асбеста, пропитанного полибензимидазолом, и активного слоя, содержащего 3-7 мас.% фторопласта и 2-7 мас.% полибензимидазола.

13. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве анодного катализатора используется система никель-рутений.

14. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве неплатинового катализатора используется серебро на углеродном носителе.

15. Топливный элемент по п.14, отличающийся тем, что содержание серебра на носителе составляет 7-18 мас.%.

16. Топливный элемент по п.14, отличающийся тем, что в качестве углеродного носителя для серебряного катализатора используется сажа или графит с удельной поверхностью не менее 60-80 м²/г.

17. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве неплатинового катализатора используются пирополимеры N₄-комплексов на углеродном носителе.

18. Топливный элемент по п.17, отличающийся тем, что содержание пирополимера на углеродном носителе составляет 10-20 мас.%.

19. Топливный элемент по п.17, отличающийся тем, что в качестве углеродного носителя для пирополимерного катализатора используется сажа или графит с удельной поверхностью не ниже 60-80 м²/г.

20. Топливный элемент по п.13, отличающийся тем, что в анодном катализаторе системы никель-рутений используется никель Ренея при соотношении Ni : Al, равном 50 : 50.

21. Топливный элемент по п.20, отличающийся тем, что никель Ренея, используемый в анодном катализаторе, дополнительно содержит добавку молибдена

при соотношении Ni : Al : Mo, равном 40 : 50 : 10.

22. Топливный элемент по п.20, отличающийся тем, что никель Ренея, используемый в анодном катализаторе, дополнительно промотирован платиной.

23. Топливный элемент по п.21, отличающийся тем, что никель Ренея с добавкой молибдена, используемый в анодном катализаторе, дополнительно промотирован платиной.

24. Топливный элемент по п.22 или 23, отличающийся тем, что содержание платины и рутения в анодном катализаторе составляет 8-15 мас.% при содержании платины 0,08-0,3

мас.%.

25. Топливный элемент по любому из пп.22-24, отличающийся тем, что платина и рутений присутствуют в анодном катализаторе в виде кристаллов сплава Pt-Ru размером 5-7 нм и удельной поверхностью 45-60 м²/г.

26. Топливный элемент по п.13, отличающийся тем, что анод имеет трехслойную структуру, включающую пористую основу, слой, обращенный к электролиту, заполненный полибензимидазолом, и активный слой, содержащий катализатор и полибензимидазол.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60